## **PCT**

## ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIETE INTELLECTUELLE Bureau international



#### DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIEE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets 6:		(11) Numéro de publication internationale	:: WO 95/02391
A61K 7/09	A1	(43) Date de publication internationale:	26 janvier 1995 (26.01.95)

FR

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR94/00832

(22) Date de dépôt international: 6 juillet 1994 (06.07.94)

(30) Données relatives à la priorité:

16 juillet 1993 (16.07.93)

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): L'OREAL [FR/FR]; 14, rue Royale, F-75008 Paris (FR).

(72) Inventeur; et

93/08750

(75) Inventeur/Déposant (US seulement): SAMAIN, Henri [FR/FR]; 14, rue du Coteau, F-91570 Bièvres (FR).

(74) Mandataire: ANDRAL, C.; L'Oréal - D.P.I., 90, rue du Général-Roguet, F-92583 Clichy Cédex (FR).

(81) Etats désignés: CA, JP, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).

Publiée

Avec rapport de recherche internationale.

(54) Title: METHOD FOR PERMANENTLY SHAPING KERATINOUS MATERIALS

(54) Titre: PROCEDE DE DEFORMATION PERMANENTE DES MATIERES KERATINIQUES

#### (57) Abstract

A novel method for treating keratinous materials, particularly hair, to impart a permanent shape thereto, especially for hair perming, comprising the steps of (i) applying to said keratinous material a composition containing cysteine and/or cysteamine and/or a salt thereof, the pH of said composition being 9-10 when it contains cysteine or 8-9 when it contains cysteamine, and the devices (curlers) for mechanically tensioning the keratinous material being put in place before, during or after the application of said composition; (ii) heat treating (hacting) the thus treated keratinous material at 30-60 °C; (iii) rinsing the treated keratinous material; (iv) allowing the rinsed keratinous material to rest; and (v) separating the resulting keratinous material from the tensioning devices used in step (i). Said method has, inter alia, the advantage that oxidising (setting) agents are not required.

#### (57) Abrégé

L'invention concerne un nouveau procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux, en vue d'obtenir une déformation permanente de ces dernières, en particulier sous la forme de cheveux permanentés, ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'il comporte les étapes suivantes: (i) on applique sur la matière kératinique à traiter une composition contenant de la cystéine et/ou de la cystéamine et/ou un de leurs sels, le pH de ladite composition étant compris entre 9 et 10 lorsque celle-ci contient de la cystéine ou entre 8 et 9 lorsque celle-ci contient de la cystéamine, les moyens (rouleaux) nécessaires à la mise sous tension mécanique de la matière kératinique étant mis en œuvreavant, pendant ou après ladite application, (ii) on soumet ensuite la matière kératinique ainsi traitée à un traitement thermique (chauffage) conduit à une température comprise entre 30 et 60 °C, (iii) puis on rince la matière kératinique ainsi traitée, (iv) on laisse ensuite reposer la matière kératinique ainsi rincée, (v) et enfin on sépare la matière kératinique ainsi reposée des moyens de mise sous tension utilisés à l'étape (i). Le procédé selon l'invention permet, entre autres avantages, de s'affranchir de l'emploi d'agents d'oxydation (fixation).

## UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverturé des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Autriche	GB	Royaume-Uni	MR	Mauritanie
ΑU	Australie	GE	Géorgie	MW	Malawi
BB	Barbade	GN	Guinée	NE	Niger
BE	Belgique	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BF	Burkina Faso	HU	Hongrie	NO	Norvège
BG	Bulgarie	TE.	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BJ	Bénin	IT	Italie	PL	Pologne
BR	Brésil	JP	Japon	PT	Portugal
BY	Bélarus	KE	Kenya	RO	Roumanie
CA	Canada	KG	Kirghizistan	RU	Pédération de Russie
CF	République centrafricaine	KP.	République populaire démocratique	SD	Soudan
CG	Congo		de Corée	SE	Suède
CH	Suisse	KR	République de Corée	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kazakhstan	SK	Slovaquie
CM	Cameroun	LI	Liechteustein	SN	Sénégal
CN	Chine	LK	Sri Lanka	TD	Tchad
cs	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TG	Togo
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TJ	Tadjikistan
DE	Allemagne	MC	Monaco	TT	Trinité-et-Tobago
DK	Danemark	MD	République de Moldova	UA	Ukraine
ES	Espagne	MG	Madagascar	US	Etate-Unis d'Amérique
FI	Finlande	ML	Mali	UZ	Ouzbekistan
FR	France	MN	Mongolie	VN	Vict Nam
GA	Gabon				

# PROCEDE DE DEFORMATION PERMANENTE DES MATIERES KERATINIQUES

5

10

15

20

25

30

35

La présente invention concerne un nouveau procédé de traitement des matières kératiniques, en particulier des cheveux, en vue d'obtenir une déformation permanente de ces dernières, en particulier sous la forme de cheveux permanentés, ledit procédé étant notamment utilisable dans le domaine des salons de coiffure, de beauté, de cosmétique et analogues, professionnels.

On sait que la technique la plus usuelle pour obtenir une déformation permanente des cheveux consiste, dans un premier temps, à réaliser l'ouverture des liaisons disulfures -S-S- de la kératine (cystine) à l'aide d'une composition contenant un agent réducteur (étape de réduction) puis, après avoir de préférence rincé la chevelure ainsi traitée, à reconstituer dans un second temps lesdites liaisons disulfures en appliquant, sur les cheveux préalablement mis sous tension (bigoudis et autres), une composition oxydante (étape d'oxydation, dite aussi de fixation) de façon à donner finalement aux cheveux la forme recherchée. Cette technique permet ainsi de réaliser indifféremment soit l'ondulation des cheveux, soit leur défrisage ou leur décrêpage. La nouvelle forme imposée aux cheveux par un traitement chimique tel que ci-dessus est éminemment durable dans le temps et résiste notamment à l'action des lavages à l'eau ou par shampooings, et ceci par opposition aux simples techniques classiques de déformation temporaire, telles que de mise en pli.

Les compositions réductrices utilisables pour la mise en oeuvre de la première étape d'une opération de permanente contiennent généralement, à titre d'agents réducteurs, des sulfites, des bisulfites ou, de préférence, des thiols. Parmi ces derniers, ceux couramment utilisés sont la cystéïne et ses divers dérivés, la cystéamine et ses dérivés, l'acide thiolactique, l'acide thioglycolique ainsi que ses esters, notamment le monothioglycolate de glycérol, et le thioglycérol. A cet égard, et bien que possédant une odeur désagréable, l'acide thioglycolique est particulièrement efficace, et constitue ainsi le composé de référence en permanente pour réduire les liaisons disulfures de la kératine; la cystéïne, quant à elle, produit une odeur beaucoup plus faible que celle de l'acide thioglycolique

ou du monothioglycolate de glycérol, mais le degré de frisure obtenu est malheureusement inférieur et loin d'être totalement satisfaisant.

Concernant les compositions oxydantes nécessaires à la mise en oeuvre de l'étape de fixation, on fait le plus souvent appel, dans la pratique, à des compositions à base d'eau oxygénée. Or, il s'avère que l'emploi d'eau oxygénée présente notamment pour inconvénient de conduire à une dégradation plus ou moins marquée de la couleur originelle de la chevelure.

En outre, et en particulier dans le cas où l'agent réducteur utilisé est l'acide thioglycolique, on observe que la succession des cycles réduction - oxydation (i.e. d'opérations de permanente) sur le cheveu conduit, de manière néfaste, à une dégradation progressive non seulement de la couleur de ce dernier (décoloration) mais également de sa tenue mécanique (diminution de l'énergie de rupture) en particulier dûe à une augmentation significative du taux d'acide kératocystéïque dans le cheveu traité.

La présente invention a notamment pour but de résoudre les problèmes cidessus.

20

Plus précisément encore, la présente invention a pour but de proposer un nouveau procédé de traitement convenant à la déformation permanente des matières kératiniques et qui permette de s'affranchir de la mise en oeuvre des étapes classiques de fixation par des agents oxydants.

25

Elle a également pour but de proposer un procédé tel que ci-dessus qui permette en outre d'obtenir des frisures de haute qualité.

Elle a également pour but de proposer un procédé tel que ci-dessus qui permette de limiter, voire supprimer, la dégradation mécanique du cheveu, après répétition du traitement.

Elle a aussi pour but de proposer un procédé tel que ci-dessus, limitant, voire supprimant, la décoloration du cheveu.

35

Elle a enfin pour but de proposer un procédé tel que ci-dessus qui soit, globalement, peu odorant d'une part, et peu irritant pour la peau et/ou le cuir chevelu d'autre part.

15

20

25

Or, il a été trouvé par la demanderesse que ces buts, et d'autres, pouvaient être atteints avec succès en procédant à une sélection convenable de la composition dite réductrice de départ associée à un mode opératoire particulier de mise en oeuvre de cette composition. Cette découverte est à la base de la présente invention.

Ainsi, il est maintenant proposé selon la présente invention un nouveau procédé de traitement convenant à la déformation et/ou la mise en forme, et ceci de manière permanente, des matières kératiniques, et en particulier des cheveux, ledit procédé étant caractérisé par le fait qu'il comprend les étapes suivantes :

(i) on applique sur la matière kératinique à traiter une composition contenant de la cystéine et/ou de la cystéamine, et/ou un de leur sels, le pH de ladite composition étant compris entre 9 et 10 lorsque celle-ci contient de la cystéine ou entre 8 et 9 lorsque celle-ci contient de la cystéamine, les moyens (tels que par exemple rouleaux, bigoudis et analogues) nécessaires à la mise sous tension mécanique de la matière kératinique étant mis en oeuvre avant, pendant ou après ladite application,

(ii) on soumet ensuite la matière kératinique ainsi traitée à un traitement thermique conduit à une température comprise entre 30 et 60 °C,

(iii) puis on rince la matière kératinique ainsi traitée,

(iv) on laisse ensuite reposer la matière kératinique ainsi rincée pendant un temps compris entre 10 et 60 mn,

(v) et enfin on sépare la matière kératinique ainsi reposée des moyens 30 (rouleaux et autres) de mise sous tension utilisés à l'étape (i).

Le procédé selon l'invention convient particulièrement bien à l'obtention d'une chevelure permanentée.

Appliqué sur une chevelure saine, et même répété plusieurs fois, le procédé selon l'invention présente pour avantages principaux, entre autres, de conduire, et ceci sans dégagement d'odeurs désagréables d'une part et d'une façon non irritante pour la peau et/ou le cuir chevelu d'autre part, à des cheveux non

décolorés ou substantiellement non décolorés, résistants mécaniquement, et présentant de belles frisures. Ce dernier point est d'autant plus inattendu et surprenant que les agents "réducteurs", et en particulier la cystéïne, utilisés dans le cadre de la présente invention sont réputés pour donner des frisures insuffisantes lorsqu'ils sont mis en oeuvre dans les conditions classiques de mise en oeuvre des procédés basés sur les opérations de réduction-oxydation mentionnées ci-avant.

Mais d'autres caractéristiques, aspects et avantages de l'invention apparaîtront encore plus clairement à la lecture de la description détaillée qui va suivre, ainsi que des divers exemples concrets, mais nullement limitatifs, destinés à l'illustrer.

Bien que l'exposé qui suit s'articule essentiellement autour du cas particulier du traitement du cheveu, on notera ici que le procédé selon l'invention est applicable à toute matière kératinique en général, notamment cils, moustaches, poils, laine et autres.

Les agents réducteurs utilisés dans le cadre du procédé selon l'invention sont la cystéine, de formule (1) :

20

15

10

25

et la cystéamine, de formule (2) :

$$HS-CH_2-CH_2-NH_2$$
 (2)

30

ou un de leurs sels.

Parmi les sels cosmétiquement acceptables des produits (1) et (2) ci-dessus, on peut plus particulièrement mentionner les chlorhydrates, les bromhydrates, les citrates, les acétates et les sulfates.

De manière préférée, on utilise comme agent réducteur la cystéine.

Bien que les agents ci-dessus soient dénomés ici, par pure commodité, agents "réducteurs", il n'est pas certain que, dans les conditions particulières du procédé selon l'invention, ils exercent effectivement une fonction de réduction de la matière kératinique sur laquelle ils sont appliqués (ouverture des liaisons -S-S-).

Ces agents réducteurs sont généralement mis en oeuvre dans des compositions cosmétiquement acceptables, lesquelles sont par ailleurs déjà bien connues en soi dans l'état de l'art existant des formulations frisantes destinées à réaliser la première étape (réduction) d'une opération de permanente. Ainsi, à titre d'additifs usuels et classiques, utilisables seuls ou en mélanges, on peut plus particulièrement mentionner les agents tensioactifs de type non-ionique, anionique, cationique ou amphotère et parmi ceux-ci, on peut citer les alkylsulfates, les alkylbenzènesulfates, les alkyléthersulfates, les alkylsulfonates, les alkylbétaines, les sels d'ammonium quaternaire, les esters d'acides gras oxyéthylénés, les alcanolamides d'acides gras, non-ioniques type tensioactifs d'autres oxyéthylénés ainsi que hydroxypropyléthers.

20

10

15

Lorsque la composition réductrice contient au moins un agent tensioactif, celui-ci est généralement présent à une concentration maximale de 30 % en poids, et de préférence comprise entre 0,5 et 10% en poids, par rapport au poids total de la composition réductrice.

**25**.

Dans le but d'améliorer les propriétés cosmétiques des cheveux ou encore d'en atténuer ou d'éviter leur dégradation, la composition réductrice peut également contenir un agent traitant de nature cationique, anionique, non-ionique ou amphotère.

30

35

Parmi les agents traitants particulièrement préférés, on peut notamment citer ceux décrits dans les demandes de brevets français n° 2 598 613 et 2 470 596. On peut également utiliser comme agents traitants des silicones volatiles ou non, linéair s ou cycliques et leurs mélanges, les polydiméthylsiloxanes, les polyorganosiloxanes quaternisés tels que ceux décrits dans la demande de brevet français n° 2 535 730, les polyorganosiloxanes à groupem nts aminoalkyles modifiés par des groupements alcoxycarbonyalkyles t ls que ceux décrits dans le brevet US n° 4 749 732, des polyorganosiloxanes tels que le

15

20

25

copolymère polydiméthylsiloxane-polyoxyalkyle du type Diméthicone Copolyol, un polydiméthylsiloxane à groupements terminaux stéaroxy- (stéaroxydiméthicone), un copolymère polydiméthylsiloxane-dialkylammonium acétate ou un copolymère polydiméthyl-siloxane polyalkylbétaïne décrits dans la demande de brevet britannique n° 2 197 352, des polysiloxanes organo modifés par des groupements mercapto ou mercaptoalkyles tels que ceux décrits dans le brevet français n° 1 530 369 et dans la demande de brevet européen n° 295 780, ainsi que des silanes tels que le stéaroxytriméthylsilane.

La composition réductrice peut également contenir d'autres ingrédients traitants tels que des polymères cationiques tels que ceux utilisés dans les compositions des brevets français n° 79.32078 (FR-A- 2 472 382) et 80.26421 (FR-A- 2 495 931), ou encore des polymères cationiques du type ionène tels que ceux utilisés dans les compositions du brevet luxembourgeois n° 83703, des aminoacides basiques (tels que la lysine, l'arginine) ou acides (tels que l'acide glutamique, l'acide aspartique), des peptides et leurs dérivés, des hydrolysats de protéines, des cires, des agents de gonflement et de pénétration ou permettant de renforcer l'efficacité du réducteur tels que le mélange SiO2/PDMS (polydiméthylsiloxane), le diméthylisosorbitol, l'urée et ses dérivés, la pyrrolidone, les N-alkylpyrrolidones, la thiamorpholinone, les alkyléthers d'alkylèneglycol ou de dialkylèneglycol tels que par exemple le monométhyléther de propylène glycol, le monométhyléther de dipropylène glycol, le monoéthyléther de l'éthylèneglycol et le monoéthyléther du diéthylèneglycol, des alcanediols en C3-C6 tels que par exemple le propanediol-1,2 et le butanediol-1,2, l'imidazolidinone-2 ainsi que d'autres composés tels que des alcools gras, des dérivés de la lanoline, des ingrédients actifs tels que l'acide panthothénique, des agents antichute, des agents antipelliculaires, des épaississants, des agents de suspension, des agents séquestrants, des agents opacifiants, des colorants, des filtres solaires ainsi que des parfums et des conservateurs.

30

35

Le pH de la composition réductrice peut être obtenu et/ou ajusté classiquement par ajout soit d'agents basifiants, tels que par exemple l'ammoniaque, la monoéthanolamine, la diéthanolamine, la triéthanolamine, l'isopropanolamine, la propanediamine-1,3, un carbonate ou bicarbonate alcalin ou d'ammonium, un carbonate organique tel que le carbonate de guanidine, ou bien encore un hydroxyde alcalin, tous ces composés pouvant bien entendu être pris seuls ou en mélange, soit d'agents acidifiants tels que par exemple l'acide chlorhydrique, l'acide acétique, l'acide lactique ou l'acide borique.

Dans les compositions réductrices d permanente utilisables dans le cadre de l'invention, les agents réducteurs mentionnés ci-avant sont généralement présents à une concentration qui peut être comprise entre 1 et 30 % en poids, et de préférence entre 5 et 20 % en poids par rapport au poids total de la composition réductrice.

La composition réductrice peut se présenter sous la forme d'une lotion, épaissie ou non, d'une crème, d'un gel, ou de toute autre forme appropriée.

10

25

30

35

5

La composition réductrice peut être également du type exothermique, c'est-à-dire provoquant un certain échauffement lors de l'application sur les cheveux, ce qui apporte un agrément à la personne qui subit la permanente ou le défrisage.

La composition réductrice peut également contenir un solvant tel que par exemple de l'éthanol, du propanol, ou de l'isopropanol ou encore du glycérol à une concentration maximale de 20 % par rapport au poids total de la composition.

Le véhicule des compositions est de préférence l'eau ou une solution 20 hydroalcoolique d'un alcool inférieur tel que l'éthanol, l'isopropanol ou le butanol.

Lorsque les compositions sont destinées à une opération de défrisage ou de décrêpage des cheveux, la composition réductrice est de préférence sous forme d'une crème épaissie de façon à maintenir les cheveux aussi raides que possible. On réalise ces crèmes, sous forme d'émulsions "lourdes", par exemple à base de stéarate de glycéryle, de stéarate de glycol, de cires auto-émulsionnables, d'alcools gras, etc.

On peut également utiliser des liquides ou des gels contenant des agents épaississants tels que des polymères ou des copolymères carboxyvinyliques qui "collent" les cheveux et les maintiennent dans la position lisse pendant le temps de pose.

Enfin, les compositions peuvent être également sous forme dite "autoneutralisante" ou encore "auto-régulée" et dans ce cas, les agents réducteurs de formule générale (1) et (2) sont associés à au moins un disulfure connu pour son utilisation dans une composition réductrice pour permanente auto-neutralisante.

10

25

30 -

35

Parmi de tels disulfures connus, on peut notamment mentionner l'acide dithioglycolique, le dithioglycérol, la cystamine, la N, N'-diacétyl-cystamine, la cystine, la pantéthine, et les disulfures des N-(mercapto-alkyl) ω-hydroxy-alkylamides décrits dans la demande de brevet européen EP 354 835, les disulfures des N-mono ou N,N-dialkylmercapto-4 butyramides décrits dans la demande de brevet EP 368 763, les disulfures des aminomercapto-alkylamides décrits dans la demande de brevet EP 403 267, et les disulfures des alkylaminomercaptoalkylamides décrits dans la demande de brevet EP 432 000. Ces disulfures sont généralement présents dans un rapport molaire de 0,5 à 2,5, et de préférence de 1 à 2, par rapport à l'agent réducteur (voir brevet US 3 768 490).

Conformément à la première étape du procédé selon la présente invention (étape (i)), les compositions contenant le ou les agents réducteurs de formules (1) ou (2) données ci-avant, ou un de leurs sels, sont alors appliquées sur les cheveux à traiter, lesquels auront été de préférence préalablement mouillés. Cette application peut être réalisée avant, pendant ou après l'habituelle étape de mise sous tension des cheveux sous une forme correspondant à la forme finale désirée pour ces derniers (boucles par exemple), cette étape pouvant elle-même être mise en oeuvre par tout moyen, mécanique notamment, approprié et connu en soi pour maintenir sous tension des cheveux, tels que par exemple rouleaux, bigoudis et analogues.

Après application de la composition réductrice, on soumet la chevelure à un traitement thermique, c'est-à-dire un chauffage. Dans ce cas, la température de chauffage est généralement comprise entre 30 et 60°C. Ce chauffage permet d'ajuster à volonté le degré final de frisure du cheveu. Dans la pratique, cette opération peut être conduite au moyen d'un casque de coiffure, d'un sèche cheveux, d'un dispensateur de rayons infra-rouges, ou de tout autre appareil chauffant classique.

Avant de procéder à l'étape suivante-de rinçage, il convient, de manière classique, de laisser reposer pendant quelques minutes, généralement entre 2 et 30 mn, de préférence entre 5 et 20 mn, la chevelure sur laquelle a été appliquée la composition réductrice, et ceci de façon à bien laisser le temps au réducteur d'agir correctement sur les cheveux; pendant cette phase d'attente, qui intègre l'étape de chauffage mentionnée ci-avant, on prend soin que les cheveux ne sèchent pas complètement et restent ainsi humides jusqu'au moment de la mise

10

en oeuvre de l'étape suivante (utilisation possible de bonnets, de gels de protection par exemple).

Dans une troisième étape indispensable du procédé selon l'invention (étape (iii)), les cheveux imprégnés de composition réductrice sont ensuite rincés soigneusement, généralement à l'eau.

Selon une quatrième étape absolument essentielle du procédé de traitement selon l'invention (étape (iv)), les cheveux ainsi rincés sont ensuite laissés dans une phase de repos ou d'attente pendant un temps compris entre 10 et 60 mn. Comme le montreront clairement les exemples donnés ci-après, si l'on supprime cette étape, il n'est pas possible d'obtenir de frisure correcte. Selon l'invention, cette phase de repos (ou d'attente) des cheveux rincés est de préférence comprise entre 15 et 30 mn. Elle est généralement conduite en laissant reposer à l'air libre (température ambiante) les cheveux mouillés issus du rinçage, mais est de préférence conduite à température plus élevée, notamment comprise entre 30 et 60 °C. On notera que cette étape peut être conduite jusqu'à l'obtention de cheveux parfaitement secs, le procédé selon l'invention s'apparentant alors dans ce cas (sauf au niveau du résultat) aux procédés dits de "mise en plis".

20

25

15

Enfin, dans la dernière étape du procédé selon l'invention (étape (v)), on enlève de la chevelure les moyens mécaniques (rouleaux, bigoudis et analogues) qui maintenaient sous tension et dans la forme désirée les cheveux tout au long du traitement, ce par quoi l'on peut obtenir finalement une chevelure présentant par exemple de belles boucles permanentes (en particulier résistantes à l'eau), et ceci sans avoir eu à mettre en oeuvre d'étape chimique de fixation (oxydation).

Hormis le cas particulier du procédé type "mise en plis" évoqué ci-dessus, on notera que, avant ou après la mise en oeuvre de l'étape (v) ci-dessus (retrait des moyens mécaniques de mise sous tension du cheveu), il est possible de mettre en oeuvre une nouvelle étape de rinçage à l'eau des cheveux. Lorsque le retrait des rouleaux est réalisé sur des cheveux déja parfaitement secs, la mise en oeuvre d'une nouvelle étape de rinçage s'avère importante si l'on veut espérer obtenir une belle frisure.

35

30

Des exemples concrets illustrant l'invention vont maintenant être donnés. Aux fins d'une comparaison significative, les mêmes cheveux de départ (avant traitement) ont été utilisés pour tous les exemples.

### Exemple 1 (invention)

On utilise une composition réductrice présentant les caractéristiques suivantes!

- cystéïne		12,2 g
- monoéthanolamine	qs	pH 9,5
- eau déminéralisée	qs	100 g

Le mode opératoire est le suivant : on applique sur des cheveux enroulés et humides (diamètre des rouleaux : 9 mm) la composition réductrice ci-dessus ; puis on pose un bonnet en plastique sur la chevelure (ce qui permet d'éviter le séchage des cheveux pendant l'étape suivante de chauffage) qui est alors installée sous un dispensateur d'infrarouges (40 °C) pendant 15 minutes ; puis on enlève le bonnet et on rince abondamment et soigneusement à l'eau ; on laisse ensuite les cheveux reposer sur les rouleaux pendant 15 minutes ; puis on retire les rouleaux (déroulage) ; enfin, on rince une nouvelle fois à l'eau.

On obtient ainsi finalement une mèche n° 1 présentant une belle frisure. En mesurant à mi-longueurs les rayons de courbures moyens des boucles obtenues, on note un excellent rayon de courbure de 1,33 cm.

#### Exemple 2 (comparatif)

25

30

On procède comme à l'exemple 1, à cette différence près que les rouleaux sont ici retirés immédiatement après le premier rinçage.

On obtient alors une mèche n° 2 présentant des frisures trop faibles, dont le rayon de courbure moyen mesuré est de 6 cm.

#### Exemple 3 (invention)

On répète six fois à l'identiqu, et sur la même chevelure, le mode opératoire du traitement donné à l'exemple 1.

WO 95/02391 PCT/FR94/00832

11

On obtient ainsi finalement une mèche n° 3, présentant les coordonnées trichromatiques L, a, b (mesurées sur colorimètre MINOLTA CHROMA METER CR 200) suivantes :

5 L = 19.5; a = 2.22; b = 2.32

## Exemple 4 (comparatif)

On procède comme à l'exemple 3, à cette différence près que le traitement qui est répété six fois comprend en outre cette fois une étape supplémentaire de fixation (oxydation) opérée au moyen d'une solution d'eau oxygénée à 8 V et à pH 3 (acidité apportée par ajout d'acide citrique) que l'on laisse agir 5 mn, cette étape supplémentaire venant s'intercaler juste entre l'étape de premier rinçage et l'étape de déroulage.

On obtient ainsi finalement une mèche 'n° 4, présentant les coordonnées chromatiques suivantes (même appareillage de mesure qu'à l'exemple 3) :

L = 20.89 : a = 3.85 : b = 4.64

20

Cette mèche est donc beaucoup plus décolorée que la mèche n° 3 obtenue à l'exemple 3.

#### 25 Exemple 5 (invention)

On répète deux fois à l'identique, et sur la même chevelure, le mode opératoire du traitement donné à l'exemple 1.

On obtient ainsi finalement une mèche n° 5 constituée de cheveux dont l'énergie moyenne de rupture (sur 20 mesures) est égale à 4,1.10<sup>-3</sup> J.(mesure éffectuée cheveu à cheveu au moyen d'un extensiomètre INSTRON 1122; vitesse d'étirement: 100 mm/min; distance entre mortaises: 2 cm).

### Exemple 6 (comparatif)

On répète deux fois à l'identique le traitement qui est indiqué à l'exemple 4 (ajout d'une étape de fixation au moyen d'eau oxygénée).

5

On obtient ainsi finalement une mèche n° 6 constituée de cheveux dont l'énergie moyenne de rupture est égale à 3,77.10<sup>-3</sup> J (appareillage et paramètres identiques à ceux de l'exemple 5).

10 Cette mèche est donc beaucoup moins résistante que la mèche n° 5 obtenue à l'exemple 5 (ΔE = 8%).

## Exemple 7 (invention)

15

30

On répète cinq fois à l'identique, et sur la même chevelure, le mode opératoire du traitement donné à l'exemple 1.

On obtient ainsi finalement une mèche n° 7 dans laquelle le taux d'acide kératocystéïque a été mesuré égal à 0,8 % en poids, c'est-à-dire une valeur rigoureusement égale au taux initial d'acide kératocystéïque dans les cheveux de départ (avant tout traitement).

## 25 Exemple 8 (comparatif)

On répète cinq fois à l'identique, et sur la même chevelure, le traitement suivant : on applique sur les cheveux enroulés (diamètre des rouleaux : 9 mm) une composition réductrice contenant 9,2 g d'acide thioglycolique porté à pH 8,5 par ajout d'ammoniaque ; on pose un bonnet en plastique ; on attend 15 minutes ; on enlève le bonnet puis on rince à l'eau ; on applique une composition fixante (oxydation) telle que décrite à l'exemple 4 ; on laisse agir 5 minutes ; on retire les rouleaux et enfin on rince encore une fois à l'eau les cheveux.

On obtient ainsi finalement une mèche n° 8 dans laquelle le taux d'acide kératocystéïque est égal à 5,3 % en poids, c'est à dire un taux bien supérieur à celui de l'exemple 7.

## Exemple 9 (invention)

On procède comme à l'exemple 1, à cette différence près que l'on inverse ici l'ordre de mise en oeuvre entre la dernière étape de rinçage et l'étape de retrait des rouleaux (rinçage puis retrait).

Comme à l'exemple 1, on obtient là encore des cheveux présentant une belle frisure.

10

## Exemple 10 (invention)

On procède comme à l'exemple 9, à cette différence près que la phase d'attente de 15 mn (étape (iv) du procédé selon l'invention) est conduite sous un dispensateur de chaleur à infrarouge maintenant les cheveux à une température moyenne de l'ordre de 45°C.

Comme à l'exemple 1, on obtient des cheveux présentant une belle frisure.

20

## Exemple 11 (invention)

On procède comme à l'exemple 10, à ces différences près que :

25

- la première phase d'attente (juste après l'application de la composition réductrice) est conduite pendant 20 mn sous le dispensateur de chaleur,
- et la deuxième phase d'attente (juste après le premier rinçage) est
   conduite pendant 10 mn sous le dispensateur.

Comme à l'exemple 1, on obtient des cheveux présentant une belle frisure.

## 35 Ex mple 12 (invention)

On procède comme à l'exemple 11, à ces différences près que le premier temps de pose est de 10 mn et le deuxième temps de pose est de 20 mn.

Comme à l'exemple 1, on obtient des cheveux présentant une belle frisure.

### Exemple 13 (invention)

5

10

15

Cet exemple a pour but d'illustrer l'invention dans le cadre d'un procédé type "mise en plis" mais conduisant néanmoins à des cheveux permanentés.

Le, mode opératoire est ici le suivant :1) on enroule sur des rouleaux creux (20 mm de diamètre) et assez aérés pour laisser passer l'air de l'intérieur vèrs l'extérieur des rouleaux, des cheveux préalablement lavés et encore humides, 2) on applique sur les cheveux enroulés la composition donnée à l'exemple 1 (100 ml de lotion pour 100 g de cheveux), 3) on place un bonnet en plastique sur les cheveux, 4) on place l'ensemble sous un dispensateur de chaleur à infra-rouge (45°C), 5) on laisse poser, sous le dispensateur de chaleur, pendant 15 mn, 6) on enlève le dispensateur puis le bonnet, 7) on rince à l'eau, 8) on place l'ensemble sous un dispensateur d'air chaud (50°C), 9) on laisse poser l'ensemble jusqu'à séchage total des cheveux, 10) on enlève les rouleaux, 11) on donne un coup de brosse pour replacer les cheveux.

20

On obtient finalement des cheveux secs et très gonflants. Après lavage à l'eau, les cheveux présentent une belle frisure.

## 25 Exemple 14 (invention)

On procède comme à l'exemple 10, mais en mettant cette fois en oeuvre la composition suivante :

cystéïne

7g

30

- monoéthanolamine qs

pH 9,7

- eau déminéralisée qs

100g

On obtient finalement des cheveux présentant une belle frisure.

## Exemple 15 (invention)

On procède comme à l'exemple 10, mais en mettant cette fois en oeuvre la composition suivante :

- chlorhydrate de cystéamine 11g

- monoéthanolamine qs pH 9

- eau déminéralisée qs 100g

On obtient finalement des cheveux présentant une belle frisure.

#### REVENDICATIONS

5

- 1 Procédé de traitement pour la déformation permanente des matières kératiniques, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :
- (i) on applique sur la matière kératinique à traiter une composition contenant de la cystéine et/ou de la cystéamine, et/ou un de leur sels, le pH de ladite composition étant compris entre 9 et 10 lorsque celle-ci contient de la cystéine ou entre 8 et 9 lorsque celle-ci contient de la cystéamine, les moyens nécessaires à la mise sous tension mécanique de la matière kératinique étant mis en oeuvre avant, pendant ou après ladite application,

15

- (ii) on soumet ensuite la matière kératinique ainsi traitée à un traitement thermique conduit à une température comprise entre 30 et 60 °C,
- (iii) puis on rince la matière kératinique ainsi traitée,

20

35

- (iv) on laisse ensuite reposer la matière kératinique ainsi rincée pendant un temps compris entre 10 et 60 mn,
- (v) et enfin on sépare la matière kératinique ainsi reposée des moyens de 25 mise sous tension utilisés à l'étape (i).
- 2 Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que lesdits sels sont choisis, seuls ou en mélanges, parmi les chlorhydrates, les bromhydrates, les citrates, les acétates et les sulfates.
  - 3 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite cystéïne et/ou ladite cystéamine et/ou leurdits sels sont présents dans ladite composition dans une teneur allant de 1 à 30% en poids.

- 4 Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que ladite teneur est comprise entre 5 et 20% en poids.
- 5 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé par le fait que ladite composition contient des adjuvants destinés à la rendre cosmétiquement acceptable.
- 6 Procédé selon la revendication 5, caractérisé en ce que lesdits adjuvants sont choisis, seuls ou en mélange, parmi des agents tensio-actifs de type non-ionique, anionique, cationique ou amphotère, des agents traitants, des ingrédients actifs, des agents antichutes, des agents anti-pelliculaires, des épaississants, des agents de suspension, des agents sequestrants, des agents opacifiants, des colorants, des filtres solaires, des parfums et des conservateurs.
  - 7 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite composition se présente sous la forme d'une lotion, épaissie ou non, d'une crème ou d'un gel.
- 8 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, avant ladite application de ladite composition, la matière kératinique
  25 est humidifiée.
- 9 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que, avant de procéder au rincage (étape (iii)), on laisse reposer (phase d'attente) la matière kératinique issue de l'étape (i), cette phase d'attente incluant l'étape (ii).
- 10 Procédé selon la revendication 9, caractérisé en ce que ladite phase d'attente dure entre 2 et 30 mn, de préférence entre 5 et 20 mn.

- 11 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase de repos de l'étape (iv) se fait sous chauffage.
- 5 12 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que la phase de repos de l'étape (iv) dure entre 15 et 30 mn.
- 13 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que l'étape (iv) est conduite jusqu'à séchage total de la matière kératinique.
- 14 Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisé en ce qu'une nouvelle opération de rinçage est conduite à l'issue de l'étape (iv) ou de
  l'étape (v).
  - 15 Procédé selon la revendication 14, caractérisé en ce qu'une nouvelle opération de rinçage est conduite à l'issue de l'étape (v).
  - 16 Procédé selon l'une quelconque des revendications précédentes, caractérisé en ce que ladite matière kératinique consiste en des cheveux.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inten nal Application No PCT/FR 94/00832

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 A61K7/09

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

#### B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  $IPC \ 6 \ A61K$ 

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP,A,O 551 135 (HELENE CURTIS INC.) 14 July 1993	1-16
· · · .	see page 4, line 53 - page 5, line 17 see claims 1-12	·
Ä	FR,A,2 683 999 (L'OREAL) 28 May 1993 see page 5, line 17 - line 31 see claims 1-4	1-16
A	EP,A,O 432 051 (L'OREAL) 12 June 1991 see page 4, line 54 - page 5, line 3 see claims 1-11	1-16
	US,A,4 947 878 (H. R. CREWS ET AL) 14 August 1990 see column 7, line 49 - column 8, line 66 see column 9, line 25 - line 41 see claims 1-13	1-16
	-/	

X Further documents are listed in the continuation of box C.	Patent family member and listed in annex.
<ul> <li>Special categories of cited documents:</li> <li>'A' document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</li> <li>'E' earlier document but published on or after the international filing date</li> <li>'L' document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</li> <li>'O' document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</li> <li>'P' document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</li> </ul>	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone  "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.  "&" document member of the same patent family
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report
13 September 1994	10.10.94
Name and mailing address of the ISA  European Patent Office, P.B. 5818 Patentiaan 2  NL - 2280 HV Rijswijk  Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  Fax (+ 31-70) 340-3016	Authorized officer Siatou, E

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Inter anal Application No PCT/FR 94/00832

Category *	ation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT  Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages		Relevant to claim No.	
A	EP,A,O 320 612 (WELLA AG) 21 June 1989 see page 3, line 49 - page 4, line 18 see claims 1-10	· · · · · · · · · · · · · · · · · · ·	1-16	
1.	<b></b>			
ı	1 M.			
		'		
			•	
			·	

#### INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Inter. .mal Application No PCT/FR 94/00832

Patent document cited in search report	Publication date		family ber(s)	Publication date
EP-A-0551135	14-07-93	US-A-	5260054	09-11-93
•	1	AU-A-	3110093	15-07-93
		CA-A-	2086803	11-07-93
FR-A-2683999	28-05-93	EP-A-	0568695	10-11-93
		WO-A-	9310751	10-06-93
EP-A-0432051	12-06-91	FR-A-	2655541	14-06-91
		FR-A-	2657254	26-07-91
		CA-A-	2031833	09-06-91
		DE-T-	69002050	23-12-93
	1	JP-A-	6024946	01-02-94
		US-A- '	5208014	04-05-93
US-A-4947878	14-08-90	US-A-	5101841	07-04-92
EP-A-0320612	21-06-89	DE-A-	3742401	06-07-89
		DE-A-	3867613	20-02-92
		WO-A-	8905627	29-06-89
	•	JP-T-	2502539	16-08-90

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demi ... Internationale No PCT/FR 94/00832

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 6 A61K7/09

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

A61K CIB 6

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relevent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications vistes
A	EP,A,O 551 135 (HELENE CURTIS INC.) 14 Juillet 1993 voir page 4, ligne 53 - page 5, ligne 17 voir revendications 1-12	1-16
Å	FR,A,2 683 999 (L'OREAL) 28 Mai 1993 voir page 5, ligne 17 - ligne 31 voir revendications 1-4	1-16
A	EP,A,O 432 051 (L'OREAL) 12 Juin 1991 voir page 4, ligne 54 - page 5, ligne 3 voir revendications 1-11	1-16
	-/	
	*	
	·	

X Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents	X Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe
'A' document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent  'E' document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date  'L' document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)  'O' document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens	document ultrieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention  (* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolèment  (* document particulièrement pertinent, l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du mêtier  de document qui fait partie de la même famille de brevets
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée	Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 10.10.94
13 Septembre 1994	
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentiaan 2	Fonctionnaire autorisé
NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016	Siatou, E

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No
PCT/FR 94/00832

	• 1	PCT/FR 94	7 00032
(suite) D	OCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		no. des revendications visées
atégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinent	<b>'</b>	no. ocs revenincations visces
	US,A,4 947 878 (H. R. CREWS ET AL) 14 Août		1-16
	1990' voir colonne 7, ligne 49 - colonne 8, ligne 66 voir colonne 9, ligne 25 - ligne 41 voir revendications 1-13		
1	EP,A,O 320 612 (WELLA AG) 21 Juin 1989  voir page 3, ligne 49 - page 4, ligne 18  voir revendications 1-10	٠	1-16
+	l 2,		
		I	
;			
	*		
		•	
•			,
1	•		
			e e
		· .	

## RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No PCT/FR 94/00832

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s).	Date de publication
EP-A-0551135	14-07-93	US-A- 5260054 AU-A- 3110093 CA-A- 2086803	09-11-93 15-07-93 11-07-93
FR-A-2683999	28-05-93	EP-A- 0568695 WO-A- 9310751	10-11-93 10-06-93
EP-A-0432051	12-06-91	FR-A- 2655541 FR-A- 2657254 CA-A- 2031833 DE-T- 69002050 JP-A- 6024946 US-A- 5208014	14-06-91 26-07-91 09-06-91 23-12-93 01-02-94 04-05-93
US-A-4947878	14-08-90	US-A- 5101841	07-04-92
EP-A-0320612	21-06-89	DE-A- 3742401 DE-A- 3867613 WO-A- 8905627 JP-T- 2502539	06-07-89 20-02-92 29-06-89 16-08-90